

文章编号:1672-6561(2012)04-0057-11

华北平原浅层含氟地下水演化特点及成因

邢丽娜^{1,2}, 郭华明^{1,2}, 魏亮², 詹燕红^{1,2}, 侯春堂³, 李瑞敏⁴, 王轶⁴

(1. 中国地质大学(北京)生物地质与环境地质国家重点实验室, 北京 100083; 2. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083; 3. 中国地质科学院地质力学所, 北京 100037; 4. 中国地质环境监测院, 北京 100081)

摘要:以华北平原浅层地下水中氟为研究对象,在收集历史资料、实地水文地质调查、取样分析的基础上,运用水化学图解、统计分析、水文地球化学模拟等方法,对比分析了历史阶段(1980~1985年)和现阶段(2005~2010年) F^- 质量浓度空间分布,探讨了现阶段华北平原浅层地下水中 F^- 的空间分布特征、演化特点及成因。结果表明:现阶段高氟水的区域范围相比历史阶段明显增加;从山前冲洪积倾斜平原补给区(Ⅰ区),到中部冲积湖相平原缓慢径流区(Ⅱ区),最后到东部冲积海积滨海平原排泄区(Ⅲ区),浅层地下水中 F^- 质量浓度呈低→高→低的变化;高氟水的水化学类型较为复杂, HCO_3^- 和 Na^+ 富集的苏打型碱性水化学环境有利于 F^- 的富集,而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 则会抑制 F^- 的富集;高氟水的形成与其迁移、赋存的环境条件有关,在Ⅰ区地下水中 F^- 质量浓度主要受萤石溶解作用、 F^- 解吸作用控制,在Ⅱ区地下水中 F^- 质量浓度受蒸发浓缩作用、萤石溶解作用、方解石-白云石沉淀作用、 F^- 解吸作用等控制,而在Ⅲ区高氟水主要受方解石-白云石的沉淀作用、 F^- 解吸作用、阳离子交换吸附作用等控制。

关键词:地下水;氟离子;水文地球化学;空间分布;演化特点;水化学特征;成因;华北平原

中图分类号:P641.3 **文献标志码:**A

Evolution Feature and Genesis of Fluoride Groundwater in Shallow Aquifer from North China Plain

XING Li-na^{1,2}, GUO Hua-ming^{1,2}, WEI Liang², ZHAN Yan-hong^{1,2},
HOU Chun-tang³, LI Rui-min⁴, WANG Yi⁴

(1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3. Institute of Geo-mechanics, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 4. China Institute of Geo-environment Monitoring, Beijing 100081, China)

Abstract: Fluoride groundwater in shallow aquifer from North China Plain was taken as the object of study. Based on historic data, field hydrogeological investigation and groundwater sample analysis, spatial distributions of F^- concentrations at the historical stage (1980-1985) and the present stage (2005-2010) were compared, and spatial distribution, evolution feature and genesis of fluoride groundwater in shallow aquifer from North China Plain were discussed by means of hydrogeochemical plot, statistic analysis and geochemical modeling. The results showed that compared with the historical stage, the area of groundwater with high F^- concentration at the present stage significantly increased; North China Plain could be divided into alluvial-pluvial fans in the piedmont area (recharge area, Zone I), alluvial-lacustrine plain in the central area (slow

收稿日期:2012-02-24

基金项目:国家重点基础研究发展计划(“九七三”计划)项目(2010CB428804);中国地质调查局地质大调查项目(1212010813104)

作者简介:邢丽娜(1986-),女,河北武安人,工学硕士研究生, E-mail:selina_0411@163.com。

runoff area, Zone II) and alluvial-marine plain in the coastal area (discharge area, Zone III); F^- concentration of groundwater in shallow aquifer increased from Zone I to Zone II, and then declined from Zone II to Zone III; hydrochemical types of groundwater with high F^- concentration were relatively complex, soda alkaline water enriched in HCO_3^- and Na^+ was conducive to F^- enrichment, but Ca^{2+} and Mg^{2+} inhibited F^- enrichment; genesis of groundwater with high F^- concentration was closely related to the aquifer condition and F^- transportation; F^- concentrations of groundwater were mainly controlled by fluorite dissolution and F^- desorption in Zone I, by evaporation-concentration, fluorite dissolution, calcite-dolomite precipitation and F^- desorption in Zone II, and by calcite-dolomite precipitation, F^- desorption and cation exchange sorption in Zone III.

Key words: groundwater; fluoride; hydrogeochemistry; spacial distribution; evolution feature; hydrochemical characteristic; genesis; North China Plain

0 引 言

氟是自然环境中广泛分布且人体必需的化学元素之一;人体中的氟有 2/3 来自食物,1/3 来自饮用水。但是食物中的氟由于构成复杂不易被人体吸收,而饮用水中的氟则大部分能被人体吸收,所以地方性氟病与饮水有直接关系。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)^[1]和《地下水质量标准》(GB/T 14848—93)^[2]均规定:饮用水中 F^- 质量浓度不得超过 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 F^- 质量浓度超过 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水为高氟水,长期饮用高氟水可引起慢性氟中毒^[3]。

华北平原存在范围较大的高氟地下水区,属于高氟水重灾区。前人在该区曾做了大量有益的地质调查及相关研究,取得了许多重要成果。曾溅辉等以河北邢台山前平原为例,运用地下水质量平衡反应模型的理论和方法,建立了浅层地下水氟的质量平衡反应模型,探讨了氟的化学演变过程和形成机制^[4]。曾溅辉等还对高氟区浅层地下水氟的溶解/沉淀作用进行了定量讨论,确定了控制浅层地下水中氟迁移和富集的固相沉淀物以及不同化学类型的浅层地下水含氟固相沉淀物的溶解-沉淀条件^[5]。任福弘等应用水文地球化学模拟的理论和方法对研究区浅层高氟水进行地球化学定量研究,进一步分析了氟的组分存在形式与地氟病患率的相关关系^[6]。曾溅辉等将浅层地下水与非饱和带土体作为一个完整的水文地球化学系统,指出非饱和带土体的氟源强度直接受控于土体的矿物成分、化学成分和粒度组成,而浅层地下水聚集和保存氟的条件主要取决于浅层地下水的化学成分特征^[7]。李世君等以北京大兴区地下水为研究对象,分析了第四系高氟水的分布规律,为指导开发利用地下水提供了

依据^[8]。

笔者以氟为研究对象,充分利用 20 世纪 80 年代以来的历史监测数据及 2010 年的取样分析成果,运用统计分析、离子比值、水文地球化学图解等方法,综合研究了华北平原浅层地下水中氟的演化特点,探讨了演化过程中的一些关键控制因素。

1 研究区概况

华北平原位于中国东部,西起太行山东麓,东至渤海湾,北起燕山南麓,南至黄河,是黄淮海平原的一部分。行政区域包括北京、天津、河北 3 省(市)相连平原区和河南、山东 2 省黄河以北的平原区,面积 $13.9 \times 10^4 \text{ km}^2$,共计 19 市 180 县(市),人口 $10\,776.8 \times 10^4$,是中国水资源最为短缺的地区之一,人均水资源量只有 450 m^3 左右,是中国经济发展受水资源制约最严重的地区之一^[9]。华北平原属北温带半干旱半湿润气候区,年均气温 $4^\circ\text{C} \sim 14^\circ\text{C}$,受季风影响,降雨量自东南向西北由 $1\,200 \text{ mm}$ 逐渐减少到 400 mm ,年均蒸发量 $1\,000 \sim 2\,000 \text{ mm}$ 。

华北平原地下水主要赋存于第四系孔隙地下含水岩系中,根据其埋藏特征和水力性质,自上而下划分为 4 个含水层组:第 1 含水层组底界面埋深 $10 \sim 50 \text{ m}$,是地下水积极循环交替层;第 2 含水层组底界面埋深 $120 \sim 210 \text{ m}$,属于微承压、半承压地下水,地下水循环交替能力较强,是该区农业用水主要的地下水开采层;第 3 含水层组底界面埋深 $250 \sim 310 \text{ m}$,是目前深层承压地下水主要开采层;第 4 含水层组底界为第四系基底。按照目前地下水开采深度及含水层的开启程度,可将含水层组划分为浅层地下水和深层地下水,第 1 含水层组的地下水为浅层地下水,第 2~4 含水层组的地下水为深层地下

水。山前平原的第1、2含水层组的地下水已经混合开采,故统称为浅层地下水。

根据华北平原第四纪地质地貌、地下水动力特征及地下水化学特征,华北平原地下水在平面分布上呈现明显的分带规律,从山前到滨海形成一个完整的、统一的地下水系统。从西部山麓至东部渤海海岸,华北平原可划分为山前冲洪积倾斜平原补给区(I区)、中部冲积湖积平原缓慢径流区(II区)和东部冲积海积滨海平原排泄区(III区)(图1)。浅层地下水以大气降水、河流季节性补给为主,西部接受上游侧向补给,地下水从西流向东或东北,东部径流滞缓,水力坡度为 $1/750 \sim 1/2\,600$,以人工开采和蒸发排泄为主^[10]。

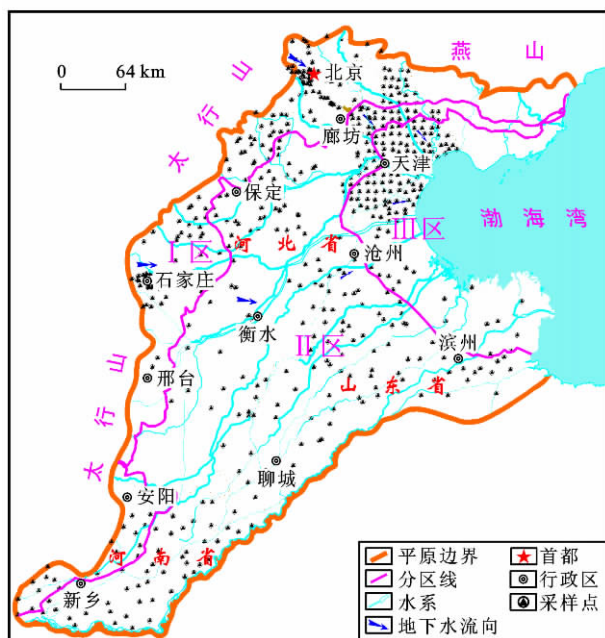


图1 华北平原浅层地下水采样点分布

Fig. 1 Location of Sampling Sites of Groundwater in Shallow Aquifer from North China Plain

2 材料与方法

为了充分反映浅层地下水中 F^- 质量浓度随时间的变化规律,使用2个阶段的浅层地下水监测结果:历史阶段(1980~1985年;图2)和现阶段(2005~2010年;图3)。对于现阶段(2005~2010年),采用572个浅层地下水的分析结果。其中,45个为2010年7月采集的,另外527个为2005~2008年地下水近期监测资料。所采集的地下水样品均来自于深度小于60 m的抽水井。地下水采样点分布见图1。对于历史阶段(1980~1985年),使用208个浅层地下水的监测数据。

3 浅层地下水中氟的空间分布与演化

3.1 浅层地下水中氟的空间分布

从图3可以发现,2005~2010年华北平原大部分地区浅层地下水 F^- 质量浓度 $\rho(F^-)$ 小于 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。地下水中 F^- 质量浓度最高为 $5.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,出现在河北任丘,大于 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的点分别分布在山东乐陵($5.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、河南濮阳($5.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、天津蓟县($5.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。 F^- 质量浓度高于 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的地下水主要分布在河北任丘、石家庄、廊坊、香河,天津市区、蓟县,山东乐陵、德州、临清至河南濮阳、长垣、封丘一线周边地区;而高于 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的主要位于中部冲积湖积平原缓慢径流区。受到地下水径流条件的影响,地下水中氟的分布与华北平原水系走向较为吻合。除北京外,华北平原其他省市均出现局部高氟区。高氟地下水均呈局部小范围分布,主要由自然条件所造成。

地下水化学组分和水化学类型对氟的分布有一定影响。华北平原自西向东,由I区→II区→III区,浅层地下水 F^- 质量浓度呈低→高→低的变化。其他组分(K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、总溶解固体(Total Dissolved Solids, TDS))质量浓度均呈逐渐升高趋势(表1)。

华北平原浅层地下水水化学类型较为复杂。从图4可以看出,高氟水的优势阳离子为 Na^+ ,摩尔分数在40%以上的采样点占78.4%, Ca^{2+} 摩尔分数低于40%的占97.5%, Mg^{2+} 摩尔分数集中在40%以下;优势阴离子为 HCO_3^- ,摩尔分数多集中在40%以上,高于80%的采样点占7%,个别点 SO_4^{2-} 的质量分数高达76.8%,研究区内 Cl^- 的质量分数变化范围较广,低至5%,高则可达91.4%。从图4还可以看出,阳离子分布集中,而阴离子分布不均。因此,高氟水的水化学类型较为复杂,主要为 HCO_3^-Na 型、 $HCO_3^-Na \cdot Ca$ 型、 SO_4^-Na 型、 $HCO_3^- \cdot SO_4^-Na \cdot Mg$ 型、 $HCO_3^- \cdot Cl-Na$ 型及 $SO_4^- \cdot Cl-Na$ 型等。其中, $x(\cdot)$ 为离子摩尔分数。

山前冲洪积倾斜平原补给区为氟的淋溶-迁移带,地下水 F^- 质量浓度平均值为 $0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,水化学类型一般为 HCO_3^-Ca 型和 $HCO_3^-Ca \cdot Mg$ 型,部分 F^- 质量浓度高于 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的地下水为 HCO_3^-Na 型和 $HCO_3^-Na \cdot Ca$ 型。中部冲积湖积平原缓慢径流区为氟的迁移-富集带,高氟水分布集中, F^- 质量浓度平均值为 $1.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,最高值达 $5.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,高氟水以 SO_4^-Na 型和 HCO_3^- 型为主。

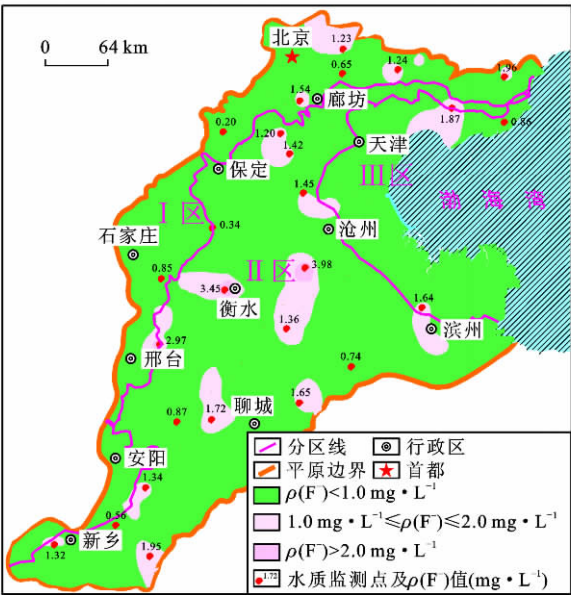


图 2 历史阶段浅层地下水 F⁻ 质量浓度分布
Fig. 2 Distribution of F⁻ Concentration of Groundwater in Shallow Aquifer at the Historical Stage

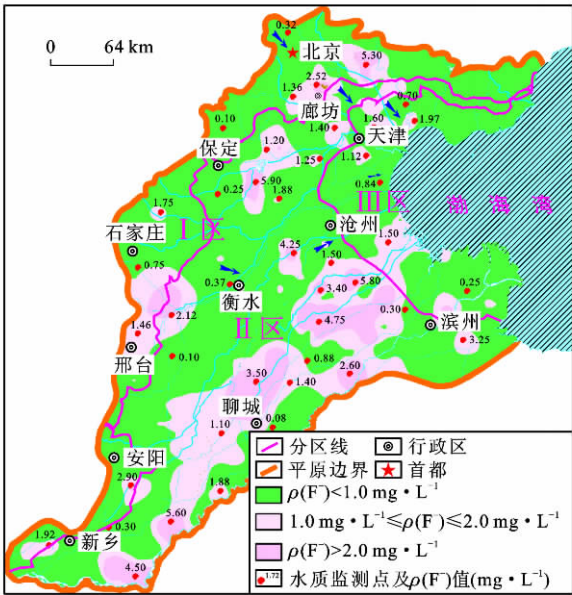


图 3 现阶段浅层地下水 F⁻ 质量浓度分布
Fig. 3 Distribution of F⁻ Concentration of Groundwater in Shallow Aquifer at the Present Stage

表 1 F⁻ 质量浓度及其他水化学组分统计

Tab. 1 Statistics on F⁻ Concentration and Other Major Components

分区	统计类别	$\rho(\text{F}^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{K}^+)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Na}^+)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Mg}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{HCO}_3^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	TDS 值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH 值
I 区	最小值	<0.1	0.1	11.0	2.5	6.3	171	1.9	4.3	195	6.4
	最大值	5.3	88.1	403.0	793.0	413.0	1 420	1 730.0	1 470.0	4 900	8.6
	平均值	0.7	9.4	104.0	107.0	55.1	430	162.0	126.0	815	7.5
II 区	最小值	0.1	0.5	6.7	6.0	4.0	156	5.1	5.7	188	6.7
	最大值	5.9	232.0	809.0	2 090.0	933.7	1 590	3 760.0	2 540.0	7 850	8.7
	平均值	1.1	35.1	118.0	345.0	115.2	600	437.0	408.0	1 770	7.8
III 区	最小值	0.1	1.8	9.6	39.7	6.5	223	5.3	28.4	314	6.8
	最大值	3.3	220.0	861.0	1 980.0	571.5	1 920	3 050.0	3 470.0	9 900	8.5
	平均值	0.9	95.4	215.0	859.0	185.5	659	795.0	1 290.0	3 800	7.7

注: $\rho(\cdot)$ 为离子质量浓度; TDS 值为总溶解固体质量浓度。

SO₄-Na·Mg 型为主。东部冲积海积滨海平原排泄区的 F⁻ 质量浓度平均值为 0.9 mg · L⁻¹, 只有 1 个采样点的 F⁻ 质量浓度高达 3.3 mg · L⁻¹, 其余点均低于 2.0 mg · L⁻¹, 水化学类型主要为 HCO₃ · Cl-Na 型和 SO₄ · Cl-Na 型。

3.2 浅层地下水中氟空间分布与演化

从图 2 可以看出, 1980~1985 年河北衡水、沧州、邢台地区小范围地下水中 F⁻ 质量浓度高于 2.0 mg · L⁻¹, 而北京怀柔、河北唐山、河南新乡及安阳、山东滨州等地区 F⁻ 质量浓度为 1.0~2.0 mg · L⁻¹, 其他大部分地区低于 1.0 mg · L⁻¹。

从图 2、3 可以看出, 华北平原高氟水的区域和范围明显增加。在河北廊坊—天津一带、河北石家

庄—邢台一带、山东聊城—德州一带 F⁻ 质量浓度有较大幅度的升高, 且高氟区 ($\rho(\text{F}^-) > 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 范围扩大。此外, 华北平原中部衡水—沧州地区的地下水中 F⁻ 质量浓度历史上曾下降过。分析认为, 这是由于人为大规模开采中—深层地下水加速了浅层高氟含水层的淋洗作用, 一部分氟被带到较深的含水层中; 另一方面, 由于地下水埋深加大, 蒸发作用减弱, 造成浅层含水层中氟有所贫化。

3.3 典型区浅层地下水 F⁻ 质量浓度的演化

由于资料限制, 选择北京、保定、德州和聊城等典型区对浅层地下水 F⁻ 质量浓度演化进行更为详细的分析。图 5(a) 为北京大兴和通州地区 4 个采样点 2006~2008 年地下水 F⁻ 质量浓度演化情况,

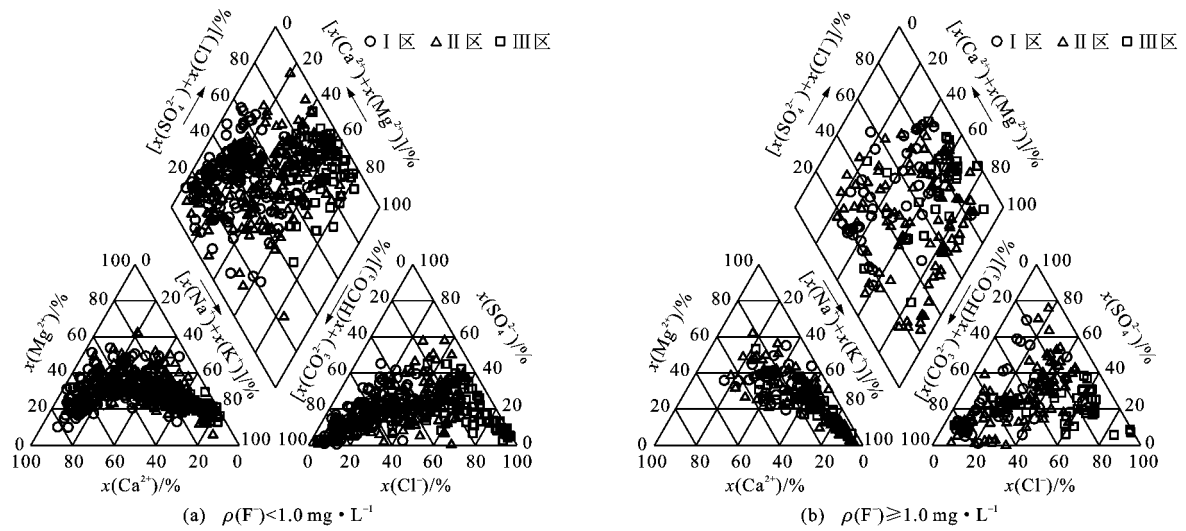
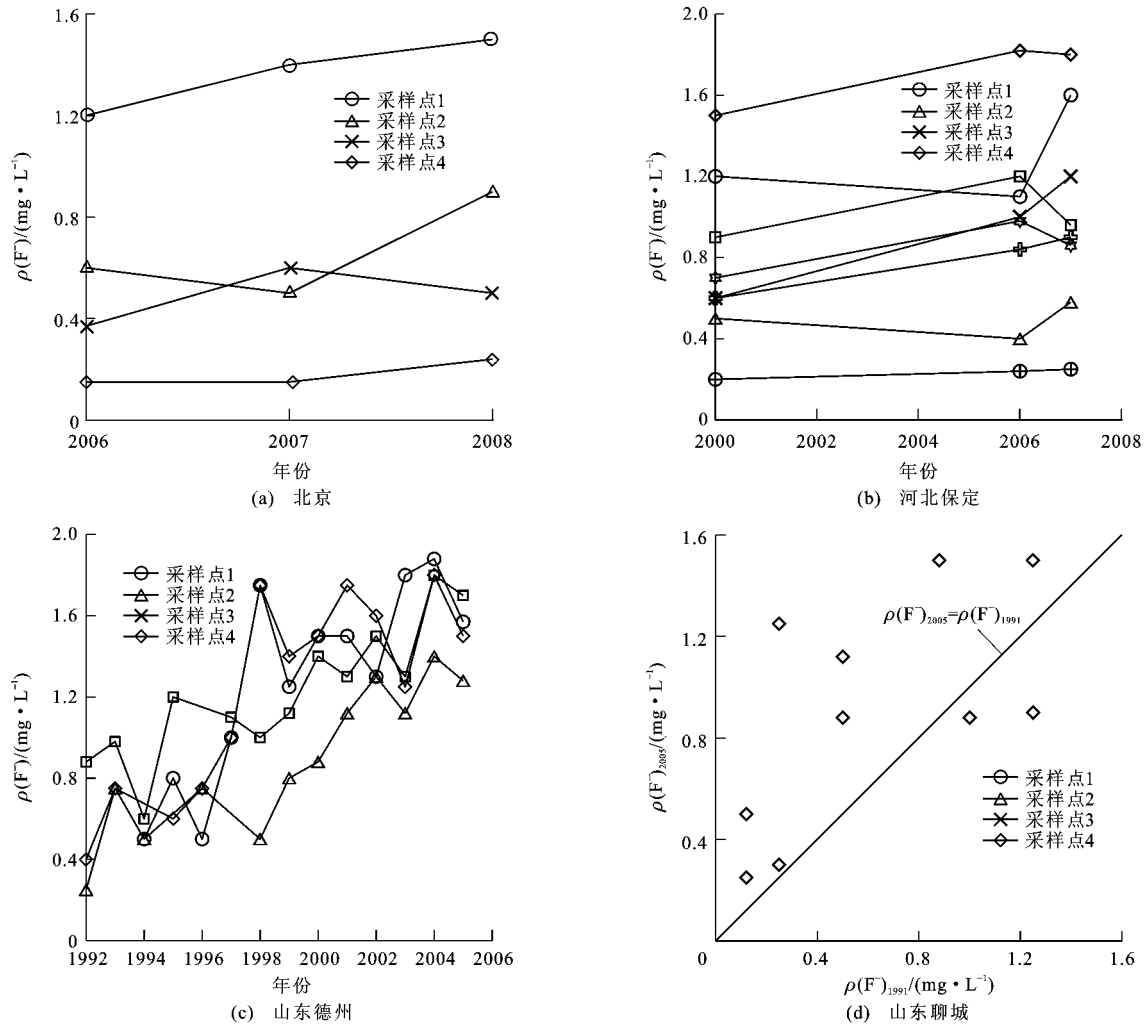


图 4 Piper 图

Fig. 4 Piper Plots

图 5 典型地区 F^- 质量浓度随时间的演化Fig. 5 Temporal Variations of F^- Concentration from Typical Areas

可以看出北京地区浅层地下水 F^- 质量浓度有升高趋势。图 5(b) 为河北保定安新县和定兴县 8 个采

样点 2000、2006、2007 年地下水 F^- 质量浓度演化情况, 大多数采样点 F^- 质量浓度呈升高趋势, 但升高

幅度较小。图 5(c)为山东德州宁津县 4 个采样点 1992~2005 年地下水 F^- 质量浓度演化情况。从大的时间尺度来看,德州地区地下水 F^- 质量浓度呈明显升高的趋势,其中在 1998 年前后略有降低,之后升高幅度变小。图 5(d)对比了山东聊城茌平县和高唐县 10 个采样点 1991 年 F^- 质量浓度 $\rho(F^-)_{1991}$ 和 2005 年 F^- 质量浓度 $\rho(F^-)_{2005}$,可以看出大多数点位于 $\rho(F^-)_{2005} = \rho(F^-)_{1991}$ 线上部,说明聊城地区浅层地下水 F^- 质量浓度明显升高。这些地区 F^- 质量浓度升高与污水灌溉、高氟水灌溉、火力发电等工农业生产活动密切相关。尽管这些地区 F^- 质量浓度呈上升趋势,但在河北衡水、沧州、邢台的一些地区, F^- 质量浓度呈减低的趋势。如在沧州地区,雷德林等通过对比 1995 年和 2003 年沧州市 50 口浅井 F^- 质量浓度,发现总体上浅井 F^- 质量浓度有一定程度的降低趋势,但在个别靠近排污河道的井中 F^- 质量浓度呈上升趋势^[11]。

综上所述,以上 4 个典型区浅层地下水中 F^- 质量浓度随时间的变化趋势与华北平原 2 期数据对比研究的结果相吻合。进一步说明这 2 期数据具有代表性,并能较好地说明华北平原浅层高氟水氟演化的总体趋势。

4 含氟地下水化学特征

4.1 F^- 质量浓度与 pH 值的关系

研究区内监测点 pH 值为 6.4~8.7,大部分 pH 值高于 7.0,构成微碱环境,而 F^- 在碱性环境中极为活跃,因此弱碱环境为氟的迁移搬运提供了良好条件,形成了分布范围较大的高氟水。 F^- 质量浓度大于 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的点 pH 值集中在 7.3~8.6。从图 6 可以看出, F^- 质量浓度与 pH 值整体上呈正相关关系,这可能是由于 F^- 与 OH^- 都带 1 个负电荷且半径相近,容易在矿物晶格中发生置换,将含氟矿物中的 F^- 置换出来,使地下水中氟富集;也有可能是由于碱性、偏碱性水中 Ca^{2+} 的活度降低,抑制水中 F^- 聚集的作用减弱,从而有利于氟在地下水中富集^[12];还有可能是因为含水层中的沉积物在弱碱性条件下对氟的吸附能力降低。因此, pH 值是地下水 F^- 富集的一个重要因素。然而,在 pH 值高于 8.2 后, F^- 质量浓度并不是随着 pH 值升高而持续升高,说明地下水的酸碱性对氟的富集有一定影响,但不是唯一因素。这与国内外的研究结果一致^[5,7,13-15]。

4.2 F^- 质量浓度与 TDS 值的关系

从图 7 可以看出, TDS 值为 $188 \sim 9\,900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

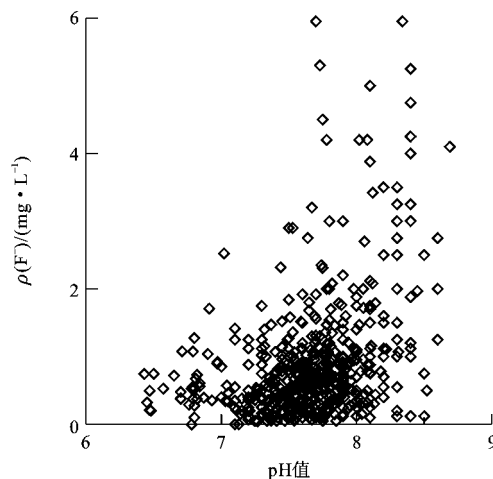


图 6 F^- 质量浓度与 pH 值的关系

Fig. 6 Relationship of F^- Concentration to pH

从整体分布来看, F^- 质量浓度有随 TDS 值升高而降低的趋势,对于 TDS 值大于 $3\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的地下水,其 F^- 质量浓度普遍低于 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 F^- 质量浓度低于 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的点,其 TDS 值分布范围较广, F^- 质量浓度与 TDS 值没有明显关系; F^- 质量浓度高于 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的地下水, F^- 质量浓度与 TDS 值呈微弱的负相关关系。因此,可以认为 TDS 值高的水中沉淀作用是控制地下水 F^- 质量浓度的因素之一。

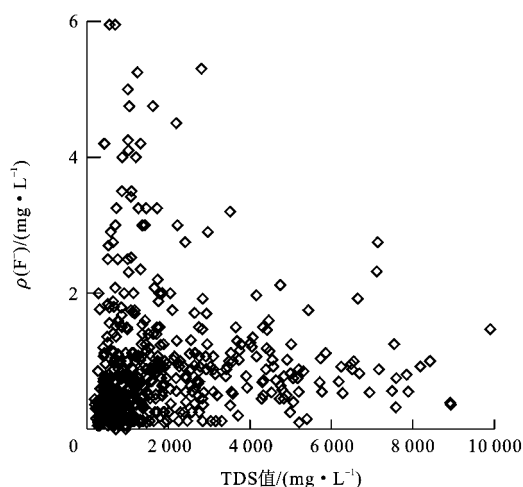


图 7 F^- 质量浓度与 TDS 值的关系

Fig. 7 Relationship of F^- Concentration to TDS

4.3 F^- 与其他主要离子质量浓度的关系

由图 8~13 可以看出,浅层地下水中 F^- 质量浓度与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 质量浓度呈明显的负相关关系,表明氟在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 质量浓度低的地下水中富集, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 质量浓度高,则不利于氟的富集。当 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 质量浓度增大时, F^- 与 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 发生反应,形成 CaF_2 或 MgF_2 ,以沉淀形式存在于固相沉积物中,从而降低 F^- 质量浓度。由于水中

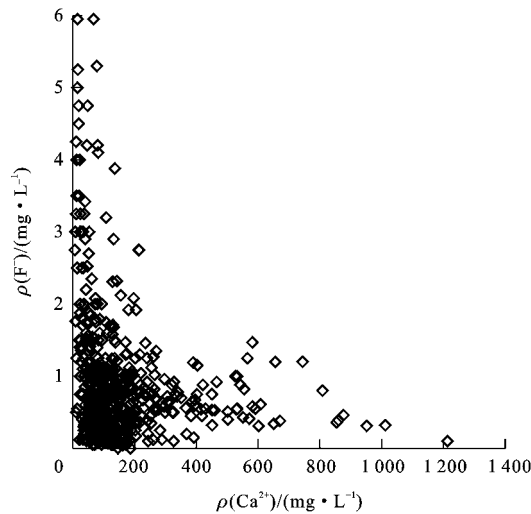


图8 F⁻与Ca²⁺质量浓度的关系

Fig. 8 Relationship Between F⁻ and Ca²⁺ Concentrations

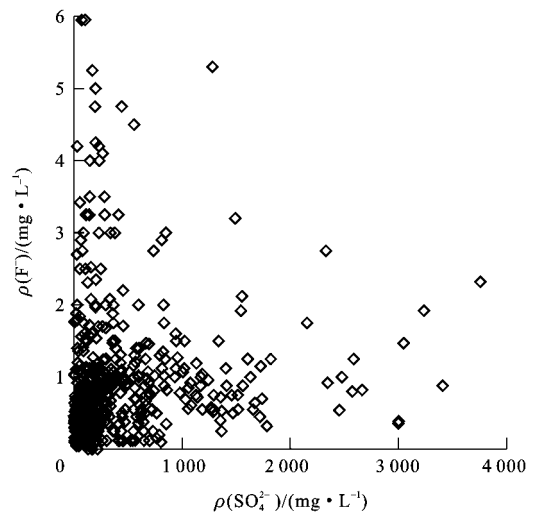


图10 F⁻与SO₄²⁻质量浓度的关系

Fig. 10 Relationship Between F⁻ and SO₄²⁻ Concentrations

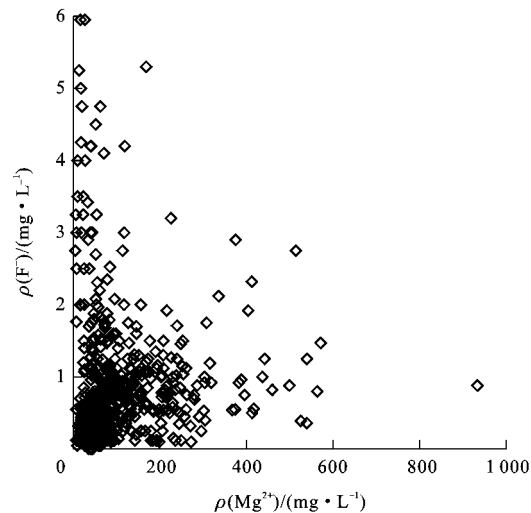


图9 F⁻与Mg²⁺质量浓度的关系

Fig. 9 Relationship Between F⁻ and Mg²⁺ Concentrations

SO₄²⁻和Cl⁻可以来自人类污染,而地下水中F⁻与SO₄²⁻和Cl⁻质量浓度呈微弱的负相关关系,这表明人类活动不是造成地下水中氟超标的主要原因。地下水中 $\rho(\text{F}^-)$ 与 $\gamma(\text{Na}^+)/[\gamma(\text{Na}^+) + \gamma(\text{Mg}^{2+}) + \gamma(\text{Ca}^{2+}) + \gamma(\text{K}^+)]$ 、 $c(\text{HCO}_3^-) - (c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+}))$ 呈正相关关系,表明HCO₃⁻和Na⁺富集的苏打型碱性水化学环境有利于氟富集,而Ca²⁺和Mg²⁺是控制地下水中F⁻质量浓度升高的重要因素。其中, $\gamma(\cdot)$ 为离子物质的量浓度乘以离子化合价的值; $c(\cdot)$ 为离子物质的量浓度。

5 高氟水演化成因分析

5.1 蒸发浓缩作用

由图14可以看出,华北平原浅层地下水主要受

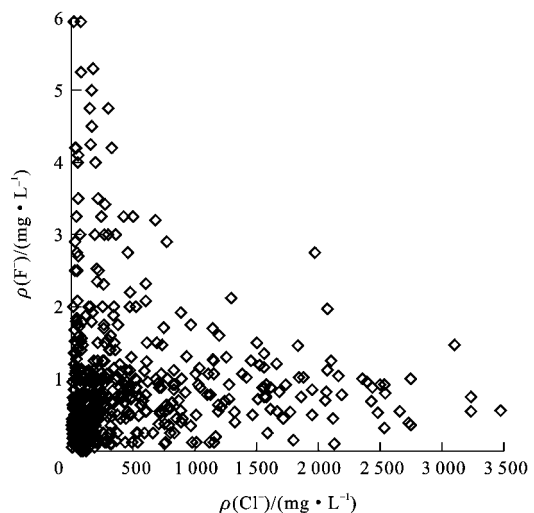


图11 F⁻与Cl⁻质量浓度的关系

Fig. 11 Relationship Between F⁻ and Cl⁻ Concentrations

蒸发浓缩和岩石风化作用影响,山前冲洪积倾斜平原的点主要靠近岩石风化作用区,而中部和东部滨海平原的点主要集中在Gibbs图的右上角,受蒸发浓缩作用强烈,且滨海平原区强于中部平原区。蒸发引起地下水中TDS值和pH值升高以及各种组分的浓缩^[16],进一步引起方解石和白云石趋向于沉淀方向,从而使 $\rho(\text{Na}^+)/(\rho(\text{Na}^+) + \rho(\text{Ca}^{2+}))$ 升高。图15显示, $\rho(\text{F}^-)$ 与 $\rho(\text{Na}^+)/(\rho(\text{Na}^+) + \rho(\text{Ca}^{2+}))$ 整体上呈正相关关系,其中I区的 $\rho(\text{Na}^+)/(\rho(\text{Na}^+) + \rho(\text{Ca}^{2+}))$ 集中在0.0~0.5之间,III区的 $\rho(\text{Na}^+)/(\rho(\text{Na}^+) + \rho(\text{Ca}^{2+}))$ 集中在0.7~1.0之间,II区的 $\rho(\text{Na}^+)/(\rho(\text{Na}^+) + \rho(\text{Ca}^{2+}))$ 与 $\rho(\text{F}^-)$ 呈明显的正相关关系,证明蒸发浓缩作用是中部平原区氟富集的主要原因。其富集机理为:上游富含氟的地下水

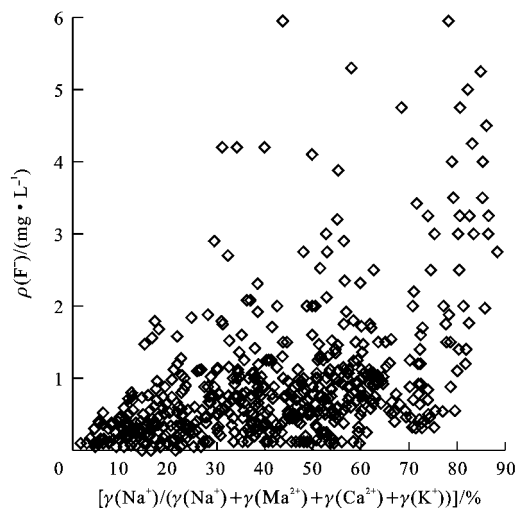


图 12 F^- 质量浓度与 $\gamma(Na^+)/(\gamma(Na^+)+\gamma(Ma^{2+})+\gamma(Ca^{2+})+\gamma(K^+))$ 的关系

Fig. 12 Relationship Between F^- Concentration and $\gamma(Na^+)/(\gamma(Na^+)+\gamma(Ma^{2+})+\gamma(Ca^{2+})+\gamma(K^+))$

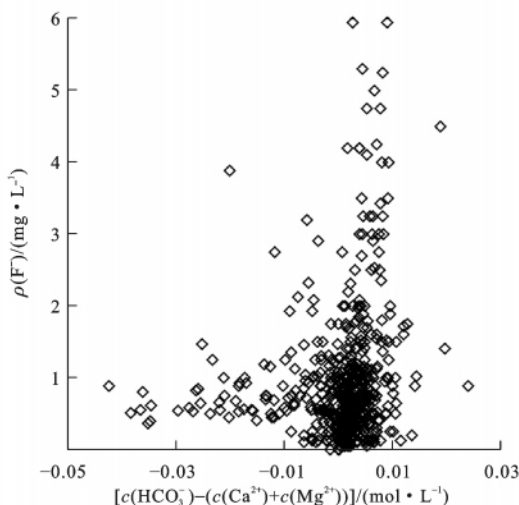


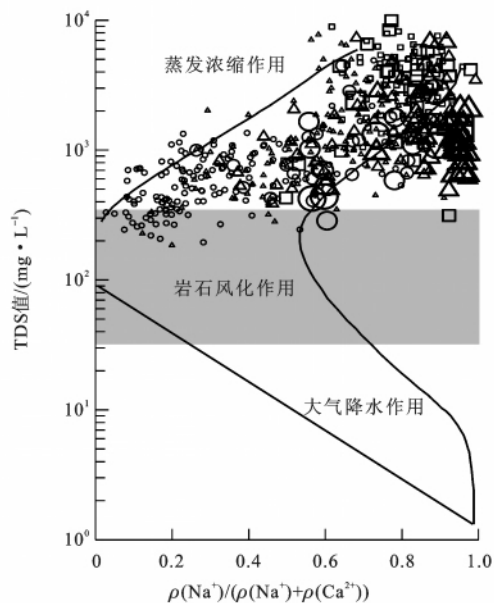
图 13 F^- 质量浓度与 $c(HCO_3^-) - (c(Ca^{2+}) + c(Mg^{2+}))$ 的关系

Fig. 13 Relationship Between F^- Concentration and $c(HCO_3^-) - (c(Ca^{2+}) + c(Mg^{2+}))$

在径流途中遇到地势平坦或者低洼地带,由于水文网不发育,水径流滞缓,水力坡度小,水动力条件差,水位埋藏浅,地表蒸发作用强烈,氟在特定表生地球化学环境下浓缩富集。这与图 2 的分析结果相吻合。 $\rho(F^-)$ 与 $\rho(Na^+)/(\rho(Na^+)+\rho(Ca^{2+}))$ 的正相关关系进一步证明 Na^+ 有利于氟的富集,而 Ca^{2+} 会抑制氟的富集。

5.2 溶解-沉淀作用

由于 F^- 与 Ca^{2+} 质量浓度呈负相关关系, F^- 与 Ca^{2+} 的质量浓度受萤石溶解度的影响^[17],当 Ca^{2+} 和 F^- 的离子活度积小于萤石的平衡常数 K 时,萤



- I 区 $0 < \rho(F^-) \leq 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
- △ II 区 $0 < \rho(F^-) \leq 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
- III 区 $0 < \rho(F^-) \leq 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
- I 区 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < \rho(F^-) \leq 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
- △ II 区 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < \rho(F^-) \leq 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
- III 区 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < \rho(F^-) \leq 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
- I 区 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < \rho(F^-) \leq 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
- △ II 区 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < \rho(F^-) \leq 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
- III 区 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < \rho(F^-) \leq 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
- I 区 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < \rho(F^-) \leq 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
- △ II 区 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < \rho(F^-) \leq 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
- III 区 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < \rho(F^-) \leq 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
- 一界线

图 14 Gibbs 图

Fig. 14 Gibbs Plot

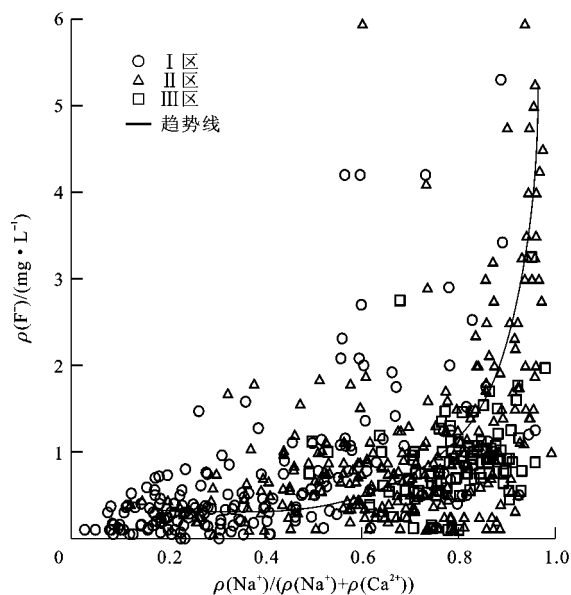


图 15 $\rho(F^-)$ 与 $\rho(Na^+)/(\rho(Na^+)+\rho(Ca^{2+}))$ 的关系

Fig. 15 Relationship of $\rho(F^-)$ to $\rho(Na^+)/(\rho(Na^+)+\rho(Ca^{2+}))$

石溶解平衡向着溶解的方向移动。由图 16 可以看出,几乎所有的点都位于萤石溶解平衡线($\lg K = 10.6$)的左下方,表明大部分地下水中 F^- 与 Ca^{2+} 最高质量浓度受萤石溶解度的控制,个别位于萤石溶

解平衡线右上方的点,其 F^- 与 Ca^{2+} 的质量浓度可能还受其他含氟矿物溶解的影响。当地下水中只有萤石溶解时,其 F^- 与 Ca^{2+} 活度关系沿趋势线1的方向呈增加趋势;当萤石与方解石按1:200的质量比例在水中溶解时, F^- 质量浓度升高的同时,水中 Ca^{2+} 的质量浓度迅速增加,其溶解方向沿趋势线2方向增加;当 Ca^{2+} 的活度沿趋势线3方向降低时,可能发生方解石沉淀和(或)阳离子交换作用。其中, $\rho(\cdot)_{activity}$ 为离子活度。

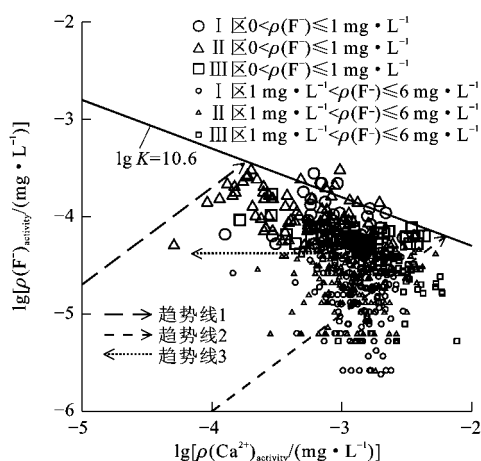


图 16 F^- 与 Ca^{2+} 活度的关系

Fig. 16 Relationship of Activities Between F^- and Ca^{2+}

I 区 F^- 的活度随 Ca^{2+} 活度的微弱降低呈直线上升趋势,说明该区的氟主要来自于萤石及其他含氟较高矿物的溶解,以萤石溶解为主。II 区大部分点落在趋势线1和趋势线2之间,说明水中 F^- 质量浓度同时受到萤石和含钙矿物(如方解石)溶解的影响(萤石和方解石的溶解质量比例小于1:200),少部分点位于趋势线2右下方,其萤石和方解石的溶解质量比例小于1:200。III 区 F^- 质量浓度小于 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的点主要集中在趋势线2附近,萤石与方解石的溶解质量比例约为1:200,而 F^- 质量浓度大于 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的点位于趋势线3的方向变化,这可能是由于方解石、白云石沉淀和(或)阳离子交换作用使 Ca^{2+} 的活度降低,其富氟机制为含水层中的方解石和白云石均呈饱和状态,方解石和白云石的沉淀使含水层中 Ca^{2+} 的质量浓度降低,提供了有利于氟富集的环境^[18]。

用 PHREEQC 软件计算白云石、方解石和萤石的饱和指数(Saturation Index, SI)(图 17~19)。当饱和指数大于0时,矿物处于饱和状态;当饱和指数小于0时,矿物处于不饱和状态。从图 17~19 可以发现,大部分白云石和所有方解石呈饱和状态,从 I

区到 II 区,再到 III 区,白云石和方解石的饱和指数逐渐变大。白云石和方解石的沉淀使 Ca^{2+} 质量浓度明显降低,从而创造了利于氟富集的环境。由图 19 可以得出, F^- 质量浓度随着萤石饱和指数增加呈对数增加的趋势,但是 Ca^{2+} 和 F^- 的上限质量浓度受到萤石溶解度的制约,地下水中 F^- 主要来自于萤石的溶解。

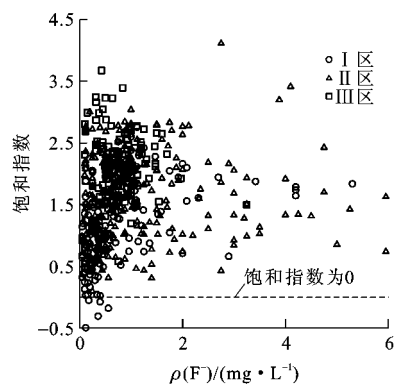


图 17 F^- 质量浓度与白云石饱和指数的关系
Fig. 17 Relationship Between F^- Concentration and Saturation Index of Dolomite

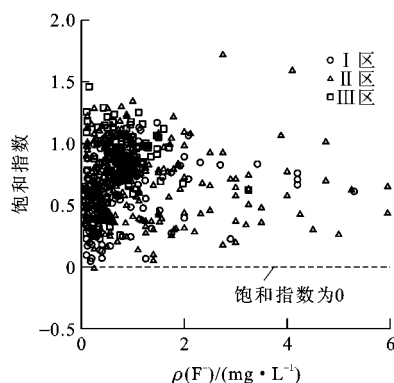
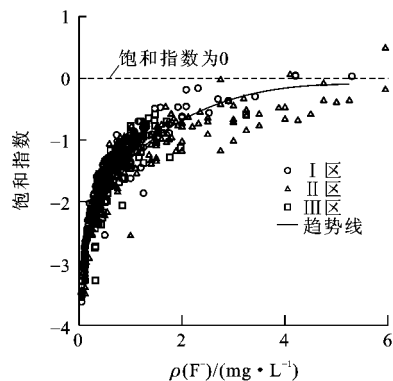
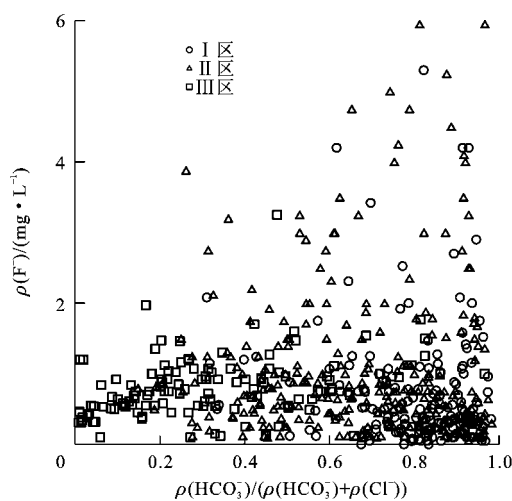


图 18 F^- 质量浓度与方解石饱和指数的关系
Fig. 18 Relationship Between F^- Concentration and Saturation Index of Calcite

5.3 吸附-解吸作用

解吸作用是指被吸附的离子被另一离子置换,由固相进入溶液中的过程。沉积物对 F^- 的吸附-解吸作用是控制 F^- 在地下水中迁移转化的决定性因素。由图 20~21 可以看出, $\rho(F^-)$ 与 $\rho(\text{HCO}_3^-)/(\rho(\text{HCO}_3^-) + \rho(\text{Cl}^-))$ 、 $\rho(\text{HCO}_3^-)/(\rho(\text{HCO}_3^-) + \rho(\text{SO}_4^{2-}))$ 呈正相关关系,且 I 区和 II 区较为明显。这是由于带1个负电荷的 HCO_3^- 与 F^- 竞争吸附,将 F^- 从岩土中解吸出来,使水中氟富集。图 13 也可以说明这一点。 F^- 质量浓度与 pH 值的正相关关系(图 6)也说明了吸附-解吸作用对 F^- 质量浓度的影响:当地下水中 pH 值、 OH^- 质量浓度升高时,

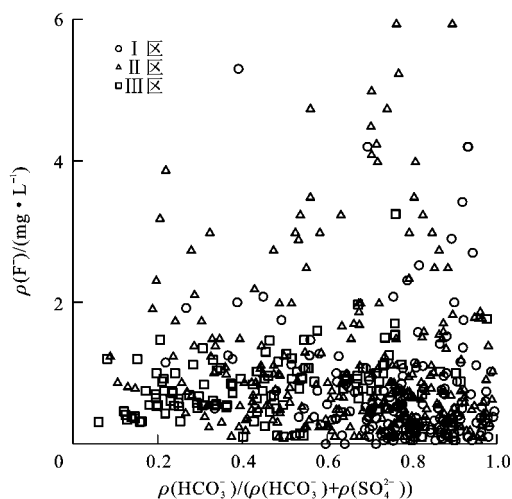
图 19 F^- 质量浓度与萤石饱和指数的关系Fig. 19 Relationship Between F^- Concentration and Saturation Index of Fluorite图 20 $\rho(F^-)$ 与 $\rho(HCO_3^-)/(\rho(HCO_3^-)+\rho(Cl^-))$ 的关系Fig. 20 Relationship of $\rho(F^-)$ to $\rho(HCO_3^-)/(\rho(HCO_3^-)+\rho(Cl^-))$

OH^- 可以置换出矿物中的 F^- , 使吸附态 F^- 转化为可溶性 F^- , 增大了地下水中 F^- 质量浓度^[19]。

6 结 语

(1) 对比华北平原历史阶段(1980~1985 年)和现阶段(2005~2010 年) F^- 质量浓度分布图, 可以得出现阶段高氟水的区域范围相比历史阶段明显增加。在现阶段, F^- 质量浓度较高的地下水主要分布在河北任丘、石家庄、廊坊、香河, 天津市区、蓟县, 山东乐陵、德州、临清至河南濮阳、长垣、封丘一线周边地区。地下水氟分布与华北平原水系走向较为吻合。北京、河北保定以及山东德州、聊城 4 个典型地区浅层地下水中 F^- 质量浓度随时间的变化趋势, 也说明现阶段华北平原浅层地下水中 F^- 质量浓度较历史时期有升高趋势。

(2) 从山前冲洪积倾斜平原区→中部冲积湖积平

图 21 $\rho(F^-)$ 与 $\rho(HCO_3^-)/(\rho(HCO_3^-)+\rho(SO_4^{2-}))$ 的关系Fig. 21 Relationship of $\rho(F^-)$ to $\rho(HCO_3^-)/(\rho(HCO_3^-)+\rho(SO_4^{2-}))$

原区→东部冲积海积滨海平原区, F^- 质量浓度呈低→高→低的变化。高氟水的水化学类型较为复杂, 主要为 HCO_3^-Na 型、 $HCO_3^-Na \cdot Ca$ 型、 $HCO_3^- \cdot SO_4^-Na \cdot Mg$ 型、 SO_4^-Na 型、 $HCO_3^- \cdot Cl-Na$ 型及 $SO_4^- \cdot Cl-Na$ 型等。总体上说, HCO_3^- 和 Na^+ 富集的苏打型碱性水化学环境有利于氟的富集, 而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 则会抑制氟的富集。

(3) 高氟水的形成与其迁移、赋存环境条件有关。在山前冲洪积倾斜平原区地下水 F^- 质量浓度主要受萤石溶解、 F^- 解吸作用控制; 中部冲积湖积平原区地下水 F^- 质量浓度受蒸发浓缩作用、萤石溶解作用、方解石-白云石沉淀作用、 F^- 解吸作用等控制; 而在东部冲积海积滨海平原区高氟水主要受方解石-白云石的沉淀作用、 F^- 解吸作用、阳离子交换吸附作用等的控制。

参考文献:

References :

- [1] GB 5749—2006, 生活饮用水卫生标准[S].
GB 5749—2006, Standards for Drinking Water Quality [S].
- [2] GB/T 14848—93, 地下水质量标准[S].
GB/T 14848—93, Quality Standard for Ground Water [S].
- [3] FORDYCE F M, VRANA K, ZHOVINSKY E, et al. A Health Risk Assessment for Fluoride in Central Europe[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2007, 29(2): 83-102.
- [4] 曾溅辉, 刘文生, 彭玉荣. 浅层地下水氟的质量平衡反应模型及其化学演变[J]. 水文地质工程地质, 1995,

- 22(5):12-16.
- ZENG Jian-hui, LIU Wen-sheng, PENG Yu-rong. Study on Fluoride Quality Balance Reaction Model and Chemical Evolution in Shallow Groundwaters[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 1995, 22(5): 12-16.
- [5] 曾溅辉, 刘文生. 浅层地下水氟的溶解/沉淀作用的定量研究[J]. 地球科学, 1996, 21(3): 337-340.
- ZENG Jian-hui, LIU Wen-sheng. A Quantitative Study on Fluoride Dissolution and Precipitation in Shallow Groundwaters[J]. Earth Science, 1996, 21(3): 337-340.
- [6] 任福弘, 曾溅辉, 刘文生, 等. 高氟地下水的水文地球化学环境及氟的赋存形式与地氟病患率的关系——以华北平原为例[J]. 地球学报, 1996, 17(1): 85-97.
- REN Fu-hong, ZENG Jian-hui, LIU Wen-sheng, et al. Hydrogeochemical Environment of High Fluorine Groundwater and the Relation Between the Speciation of Fluorine and the Diseased Ratio of Endemic Fluorosis—A Case Study of the North China Plain[J]. Acta Geoscientia Sinica, 1996, 17(1): 85-97.
- [7] 曾溅辉, 张宗祜, 任福弘. 非饱和带土体-浅层地下水系统氟的地球化学——以河北邢台山前平原为例[J]. 地球学报, 1997, 18(4): 389-396.
- ZENG Jian-hui, ZHANG Zong-hu, REN Fu-hong. Fluorine Geochemistry in the Unsaturated Soils-shallow Groundwater Systems—A Case Study on the Xingtai Piedmont Plain, Hebei[J]. Acta Geoscientia Sinica, 1997, 18(4): 389-396.
- [8] 李世君, 王新娟, 周俊, 等. 北京大兴区第四系高氟地下水分布规律研究[J]. 现代地质, 2012, 26(2): 407-414.
- LI Shi-jun, WANG Xin-juan, ZHOU Jun, et al. Distribution Law of High Fluoride Groundwater in Quaternary in Daxing District of Beijing[J]. Geoscience, 2012, 26(2): 407-414.
- [9] 贾金生, 刘昌明. 华北平原地下水动态及其对不同开采量响应的计算——以河北省栾城县为例[J]. 地理学报, 2002, 57(2): 201-209.
- JIA Jin-sheng, LIU Chang-ming. Groundwater Dynamic Drift and Response to Different Exploitation in the North China Plain—A Case Study of Luancheng County, Hebei Province[J]. Acta Geographica Sinica, 2002, 57(2): 201-209.
- [10] 张宗祜, 沈照理, 薛禹群, 等. 华北平原地下水环境演化[M]. 北京: 地质出版社, 2000.
- ZHANG Zong-hu, SHEN Zhao-li, XUE Yu-qun, et al. Groundwater Environmental Evolution in the North China Plain [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2000.
- [11] 雷德林, 付学功, 耿红凤, 等. 沧州市高氟水分布规律及环境影响分析[J]. 水资源保护, 2007, 23(2): 43-46.
- LEI De-lin, FU Xue-gong, GENG Hong-feng, et al. Distribution Rules of High Fluoride Water and Its Environmental Impacts in Cangzhou City[J]. Water Resources Protection, 2007, 23(2): 43-46.
- [12] 张威, 傅新锋, 张甫仁. 地下水中氟含量与温度、pH值、 $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{Ca}^{2+}$ 的关系——以河南省永城矿区为例[J]. 地质与资源, 2004, 13(2): 109-111.
- ZHANG Wei, FU Xin-feng, ZHANG Fu-ren. The Relationship Between the High Fluorine Content of Groundwater and the pH Value, Water Temperature and the Ratio of $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{Ca}^{2+}$ —A Case Study of Yongcheng Mine Area[J]. Geology and Resources, 2004, 13(2): 109-111.
- [13] NORDSTROM D K, JENNE E A. Fluorite Solubility Equilibria in Selected Geothermal Waters[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1977, 41(2): 175-188.
- [14] JAIN C K. Fluoride Contamination in Ground Water [C]//LEHR J, KEELEY J, LEHR J J. Water Encyclopedia. New Jersey: Wiley, 2005: 130-135.
- [15] CHAE G T, YUN S T, MAYER B, et al. Fluorine Geochemistry in Bedrock Groundwater of South Korea [J]. Science of the Total Environment, 2007(1/2/3), 385: 272-283.
- [16] HANDA B K. Geochemistry and Genesis of Fluoride-containing Ground Waters in India [J]. Ground Water, 1975, 13(3): 275-281.
- [17] PARKHURST D L, APPELO C A J. User's Guide to PHREEQC: A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculation[R]. Denver: USGS, 1999.
- [18] 秦兵, 李俊霞. 大同盆地高氟地下水水化学特征及其成因[J]. 地质科技情报, 2012, 31(2): 106-111.
- QIN Bing, LI Jun-xia. Hydrochemistry and Occurrence of High Fluoride Groundwater in Datong Basin [J]. Geological Science and Technology Information, 2012, 31(2): 106-111.
- [19] 邢丽娜. 华北平原典型剖面上地下水化学特征和水文地球化学过程[D]. 北京: 中国地质大学, 2012.
- XING Li-na. Groundwater Hydrochemical Characteristics and Hydrogeochemical Processes Approximately Along Flow Paths in the North China Plain[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2012.